

Grzegorz Zima

Instytut Nafty i Gazu, Krosno

Wpływ solanek na hydratację polimerów

W artykule przedstawiono wyniki badań wpływu wybranych roztworów soli na hydratację niektórych polimerów stosowanych do sporządzania cieczy wiertniczych. Zaproponowano również metodykę dyspergowania polimerów w solankach o dużej gęstości. Opisano wyniki badań wpływu koncentracji poszczególnych soli na hydratację polimerów. Badania hydratacji polimerów prowadzono przez rozpuszczanie polimeru w solankach o określonej gęstości oraz przez dodawanie soli w postaci suchej do roztworów polimerów. Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że przy dyspergowaniu badanych polimerów w solankach, trudności w uzyskaniu odpowiedniego stopnia hydratacji występują głównie w przypadku stężonych roztworów mrówczanu i octanu potasu. Zastosowanie wstępnego dyspergowania polimeru w wodzie umożliwiło otrzymanie cieczy o pożądanych parametrach.

High density brine effects on hydration of polymers

Article presents investigation on relationship between brine concentration and hydration polymers used in drilling fluids. A relationship was observed between viscosity of fluid and concentration of brine.

Wstęp

Solanki wykorzystywane są do sporządzania cieczy roboczych i płuczek wiertniczych o dużych gęstościach, przy minimalnej zawartości fazy stałej. Zastosowanie soli do regulowania gęstości cieczy wiertniczych (zamiast materiałów obciążających) przyczynia się do zmniejszenia niekorzystnego oddziaływania tych cieczy na skały zbiornikowe oraz w znacznym stopniu ogranicza problemy związane z regulowaniem gęstości. Polimery stosowane w płuczkach wiertniczych i cieczach roboczych – takie jak pochodne skrobi i celulozy, guar, pochodne guaru oraz ksantan – nie dyspergują w wystarczającym stopniu w roztworach o dużej koncentracji jonów lub wymagają długotrwałego mieszania.

W płuczkach do dowiercania złóż i cieczach roboczych coraz częściej są stosowane mrówczany sodu, potasu lub

cezu, co pozwala uzyskać gęstości powyżej 2000 kg/m³ (przy zastosowaniu mrówczanu cezu) bez wprowadzania fazy stałej. Płuczki te dodatkowo stabilizują skały ilaste, podnoszą odporność termiczną polimerów i przyczyniają się do ograniczenia korozji. Ze względu na to, że mrówczany charakteryzują się niską temperaturą krystalizacji i prawie wszystkie metale nie tworzą z anionem mrówczanowym trudno rozpuszczalnych soli, istnieje małe ryzyko znaczącego uszkodzenia przepuszczalności przez płuczki mrówczanowe.

Zainteresowanie przemysłu stosowaniem ciężkich solanek uzasadnia podjęcie badań nad określeniem zależności stopnia hydratacji polimerów od rodzaju, stężenia i metodyki sporządzania różnych solanek, a szczególnie solanek mrówczanowych.

Pochodne celulozy stosowane w cieczach wiertniczych

Celuloza jest naturalnym związkem wielkocząsteczkowym wchodzącym w skład większości organizmów roślinnych; stanowi główny składnik ścianek komórek roślinnych i jest podstawowym składnikiem drewna. Charakterystyczną cechą celulozy jest występowanie 3 grup hydroksylowych zdolnych do reakcji chemicznych. Ważną grupę pochodnych celulozy, z punktu widzenia zastosowań w wiertnictwie, stanowią etery celulozy. Otrzymuje się je

w wyniku reakcji alkalicelulozy z chlorkami alkilowymi; najczęściej metylowym i etylowym, a także chloroetanolem, chloropropanolem i chlorooctanem sodu [8].

Jako środki do sporządzania cieczy wiertniczych, ze względu na dobrą rozpuszczalność w wodzie, znajdują zastosowanie głównie: karboksymetyloceluloza (KMC), karboksymetylohydroksyetyloceluloza (KMHEC) oraz hydroksyetyloceluloza (HEC). Zazwyczaj polimery te sto-

sowane są w solankach zawierających NaCl, KCl i NH_4Cl , jednak – gdy istnieje konieczność uzyskania większej gęstości bez wprowadzania fazy stałej – stosuje się też sole o lepszej rozpuszczalności, umożliwiające uzyskanie wyższych gęstości. Do uzyskania solanek o dużej gęstości stosuje się chlorek wapnia, bromek wapnia, bromek cynku oraz mrówczany [1, 2, 3].

Dane literaturowe [1, 3, 7] wskazują na zależność hydratacji danego polimeru od gęstości solanki, w której jest dyspergowany. Dla każdego polimeru istnieje graniczna

wartość lepkości, jaką można uzyskać przy określonej gęstości solanki w danej temperaturze.

Przy dyspergowaniu polimerów w solankach należy ponadto zapewnić mieszanie zapobiegające powstawaniu tzw. „rybich oczu”, czyli tworzeniu się niezdyspergowanych, zlepionych drobin polimeru. Zapobieganie temu zjawisku, często obserwowanemu w praktyce przemysłowej, polega na szybkim rozprowadzeniu polimeru w solance – zanim nastąpi jego hydratacja i sklejenie drobin polimeru w większe skupiska.

Badania laboratoryjne

Sole stosowane w wiertnictwie produkowane są zazwyczaj w postaci suchej; w tym przypadku mamy do wyboru dwa sposoby sporządzania cieczy. Pierwszy polega na sporządzeniu roztworu polimeru, a następnie wprowadzeniu dodatku odpowiedniej soli w ilości potrzebnej do otrzymania pożądanej gęstości. Drugi sposób polega na rozpuszczeniu soli w wodzie, a następnie dyspergowaniu polimeru w otrzymanej solance. W praktyce wskazane jest stosowanie pierwszego sposobu, ponieważ łatwiej uzyskać jednorodną dyspersję polimeru w wodzie niż w solance. W przypadku soli mrówczanowych do zastosowań przemysłowych dysponujemy głównie gotową solanką nasyconą, ponieważ otrzymanie soli mrówczanowych w postaci suchej znacznie podnosi koszt jej produkcji i w związku z tym często jesteśmy zmuszeni dyspergować polimer w roztworze soli – co może być przyczyną trudności w otrzymywaniu jednorodnych cieczy wiertniczych o odpowiednich parametrach reologicznych.

Wstępnie przeprowadzone badania polegały na określeniu hydratacji polimerów stosowanych do sporządzania cieczy wiertniczych w solankach różniących się zawartością i rodzajem soli. Badania prowadzono w roztworach NaCl, KCl, CH_3COOK oraz HCOOK . Stopień hydratacji danego polimeru określano na podstawie pomiarów parametrów reologicznych. Wpływ soli na hydratację polimerów badano na dwa sposoby: przez rozpuszczanie soli w roztworach polimerów oraz przez dyspergowanie polimerów w solankach. Solanki stosowane do badań różniły się między sobą koncentracją, która zmieniała się od małych stężeń (kilka procent) do nasyconych. Przeprowadzono badania z zastosowaniem następujących polimerów: karboksymetylocelulozy – KMC, polianionowej celulozy – PAC, karboksymetylohydroksyetylocelulozy – KMHEC oraz biopolimeru – xantan gum (XCD).

W końcowym etapie badań laboratoryjnych podjęto próbę opracowania metodyki dyspergowania polimerów

w roztworze mrówczanu potasu o dużej gęstości. W badaniach tych oceniano, w jaki sposób na zwiększenie hydratacji polimerów wpłynie wstępne ich dyspergowanie w pewnej ilości wody, a następnie łączenie z solanką nasyconą. Zastosowanie wstępnej hydratacji polimeru w wodzie uniemożliwia jednak otrzymanie roztworu polimeru w solance nasyconej, ze względu na rozcieńczenie solanki wodą użytą do dyspergowania polimeru. W związku z tym, w badaniach oceniono jakiej minimalnej ilości wody należy użyć, aby zapewnić optymalne warunki do hydratacji polimeru.

Gęstość cieczy wiertniczych zawierających NaCl możemy regulować w zakresie $1,0\text{--}1,22\text{ g/cm}^3$ za pomocą soli. W cieczach, z dodatkiem środków celulozowych, takich jak KMC i PAC, parametry reologiczne praktycznie nie zmieniają się ze zmianą koncentracji soli; jedynie w przypadku PAC następuje obniżenie granicy płynięcia. W roztworach KMHEC wzrost parametrów reologicznych następuje po przekroczeniu stężenia 20% NaCl, natomiast biopolimer XCD, ze wzrostem koncentracji soli traci swoje właściwości strukturotwórcze (spadek granicy płynięcia).

Zastosowanie KCl umożliwia regulowanie gęstości cieczy w zakresie $1,0\text{--}1,17\text{ g/cm}^3$. Dyspergowanie polimerów celulozowych, takich jak KMC, PAC i KMHEC, w solance KCl nie zależy w znacznym stopniu od stężenia soli. Parametry reologiczne tych cieczy nie ulegają znaczącym zmianom ze wzrostem koncentracji soli, jedynie w przypadku PAC obserwowano obniżenie granicy płynięcia.

W przypadku XCD, niewielki dodatek soli (ok. 10% KCl) powoduje utratę właściwości strukturotwórczych (obniżenie granicy płynięcia).

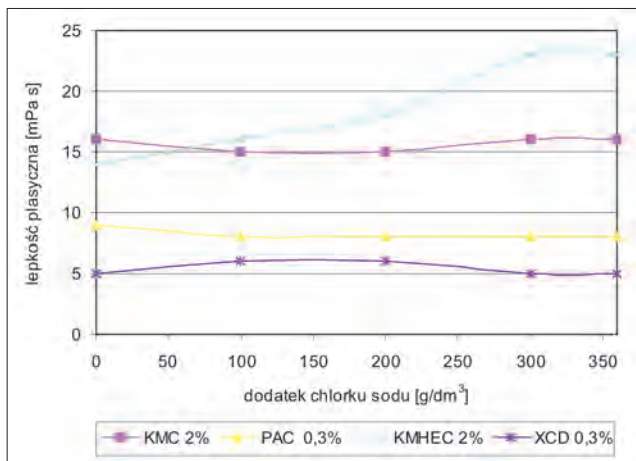
Zastosowanie octanu potasu (CH_3COOK) umożliwia regulowanie gęstości w zakresie $1,0\text{--}1,33\text{ g/cm}^3$ za pomocą soli. Podczas badań obserwowano wzrost parametrów reologicznych roztworów polimerów typu celulozowego (KMC, PAC, KMHEC) ze wzrostem stężenia octanu pota-

su. W przypadku KMHEC, w roztworze nasyconym octanu potasu obserwowano spęczniałe, nie w pełni zdyspergowane drobiniki polimeru. W przypadku dyspergowania XCD w roztworze octanu potasu obserwowano wzrost lepkości plastycznej i pozornej oraz znaczny spadek granicy płynięcia ze wzrostem stężenia soli.

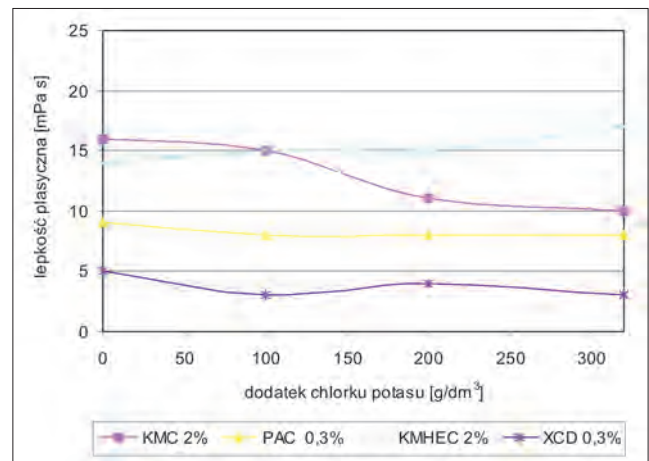
Duży zakres regulowania gęstości (1,0-1,56 g/cm³) bez zastosowania fazy stałej uzyskujemy stosując mrówczan potasu (HCOOK). W roztworach polimerów KMC i PAC oraz w roztworze XCD w nasyconych roztworach soli obserwujemy wzrost lepkości plastycznej i pozornej oraz obniżenie granicy płynięcia. XCD traci swoje właściwości strukturotwórcze przy wyższych stężeniach HCOOK. W roztworach KMHEC w nasyconej solance mrówczanu potasu obserwuje się ponadto

Tablica 1. Gęstości i stężenia solanek stosowanych w badaniach

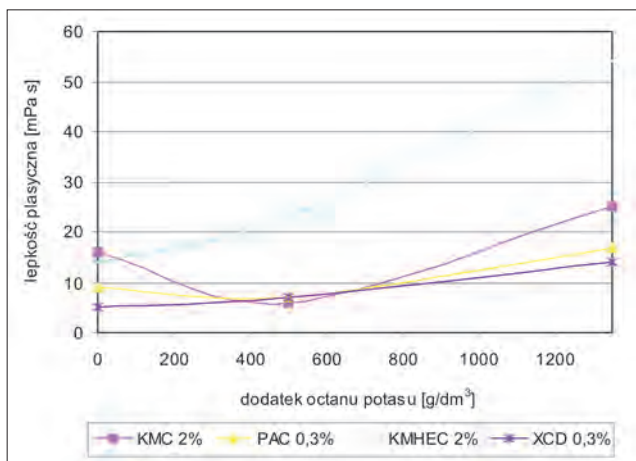
Lp.	Stężenie [%]	Dodatek [kg/m ³]	Dodatek (stosunek masowy) [%]	Gęstość [kg/m ³]
NaCl				
1.	9,1	100	10	1060
2.	16,7	200	20	1120
3.	23,1	300	30	1180
4.	26,5	360	36	1220
KCl				
5.	9,1	100	10	1060
6.	16,7	200	20	1110
7.	24,2	320	32	1170
CH ₃ COOK				
8.	33,3	500	50	1170
9.	57,4	1350	135	1330
HCOOK				
10.	44,4	800	80	1300
11.	73,7	2800	280	1560



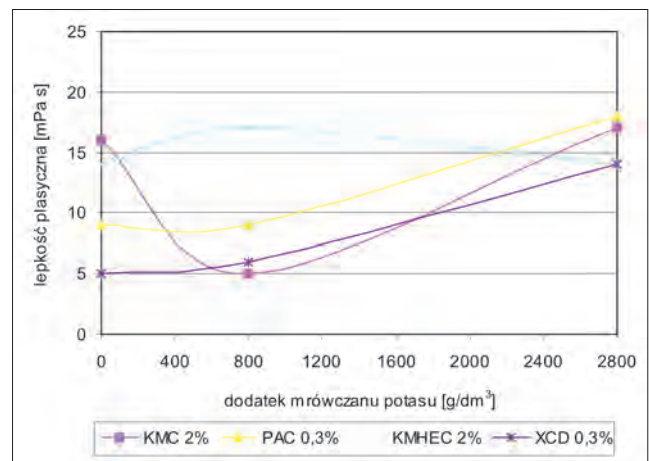
Rys. 1. Zależność lepkości plastycznej roztworów polimerów od stężenia chlorku sodu (dyspergowanie polimeru w solance)



Rys. 2. Zależność lepkości plastycznej roztworów polimerów od stężenia chlorku potasu (dyspergowanie polimeru w solance)



Rys. 3. Zależność lepkości plastycznej roztworów polimerów od stężenia octanu potasu (dyspergowanie polimeru w solance)



Rys. 4. Zależność lepkości plastycznej roztworów polimerów od stężenia mrówczanu potasu (dyspergowanie polimeru w solance)

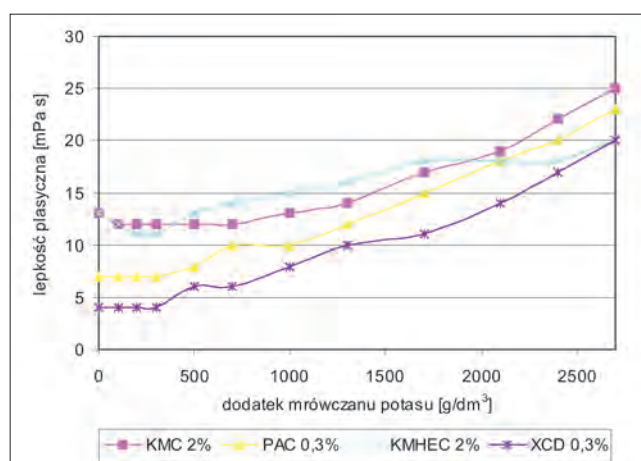
niecałkowite zdyspergowanie polimerów, objawiające się niejednorodnością roztworów.

Zmiany parametrów reologicznych polimerów, w zależności od stężenia soli podczas dyspergowania polimeru w solankach, przedstawiono dodatkowo w formie graficznej, w postaci zmian lepkości plastycznej od stężenia danej soli (rysunki 1-4).

Pomiary parametrów reologicznych roztworów polimerów z dodatkiem soli

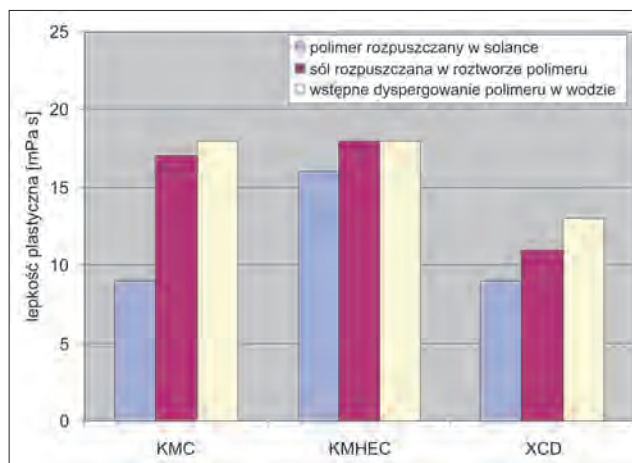
Jeśli dysponujemy solą w postaci suchej, odpowiednio parametry reologiczne cieczy wiertniczej łatwiej jest uzyskać stosując dyspergowanie polimeru w wodzie, a następnie regulowanie gęstości odpowiednim dodatkiem soli. Wiąże się to jednak z koniecznością przewidzenia znacznego wzrostu objętości w przypadku rozpuszczania dużych ilości soli organicznych (mrówczany, octany).

W drugim etapie badań, w celu porównania wpływu sposobu dyspergowania polimeru na parametry reologiczne jego roztworu, wykonano pomiary parametrów reologicznych roztworów polimerów, do których wprowadzano sól w postaci suchej (rysunek 5). Uzyskane wyniki pozwalają stwierdzić, że ze wzrostem stężenia soli parametry re-

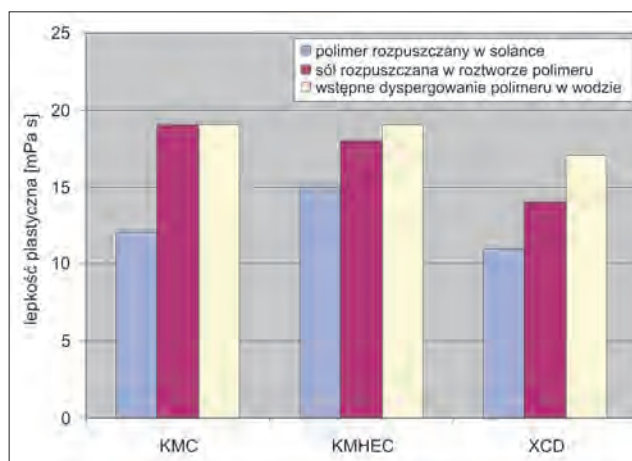


Rys. 5. Zależność lepkości plastycznej roztworów polimerów od stężenia mrówczanu potasu (wprowadzanie soli do roztworu polimeru)

ologiczne wszystkich roztworów polimerów stopniowo wzrastają. Wszystkie polimery tworzą stabilne, jednorodne roztwory; zarówno w solankach o małej koncentracji HCOOK, jak i w solance nasyconej. Po pewnym czasie (2 doby) w roztworach KMC i KMHEC – zawierających HCOOK w ilości odpowiadającej stężeniu roztworu nasyconego – można jednak zaobserwować rozwarstwienie roztworu, w postaci „żelowanego polimeru” na powierzchni.



Rys. 6. Wpływ sposobu dyspergowania polimeru na parametry reologiczne jego roztworu w roztworze HCOOK (gęstość 1450 g/m³)



Rys. 7. Wpływ sposobu dyspergowania polimeru na parametry reologiczne jego roztworu w roztworze HCOOK (gęstość 1500 g/m³)

Badania wpływu sposobu dyspergowania polimeru w solance na parametry reologiczne jego roztworu

Przeprowadzone badania wpływu sposobu otrzymywania roztworu polimeru w solance (rysunki 6, 7) wykazały, że wyższy stopień hydratacji polimerów uzyskujemy stosując dyspergowanie polimeru w wodzie, z następnym wprowadzaniem soli w postaci suchej, niż dyspergując polimer w sporządzonej solance. W związku z tym zaproponowano metodę wstępnego dyspergowania polimeru w określonej ilości wody, z późniejszym uzupełnieniem roztworu nasyconą solanką mrówczanową. Zastosowanie tej metodyki sporządzania cieczy wiertniczych – jak wskazują uzyskane wyniki pomiarów parametrów reologicznych – daje pozytywne efekty. Parametry reologiczne polimerów dyspergowanych w określonej ilości wody, do których dodawano solankę nasyconą, nie odbiegają znacznie od

parametrów takich samych roztworów otrzymywanych przez dyspergowanie polimerów w wodzie, do których wprowadzano mrówczan potasu w postaci suchej. Polimery dyspergowane bezpośrednio w solance wykazują niższy stopień hydratacji w stosunku do polimerów dyspergowanych pozostałymi metodami. Z praktycznego punktu widzenia, jeśli dysponujemy jedynie solanką nasyconą, najkorzystniejszym rozwiązaniem jest wstępne dyspergowanie polimeru w małej ilości wody, a następnie uzupełnienie solanką nasyconą. W metodzie tej jednak nie jest możliwe

uzyskanie nasyconej solanki – na skutek rozcieńczenia soli wodą użytą do wstępnego dyspergowania polimeru.

Problemem pozostaje określenie minimalnej ilości wody, w której należy dyspergować dany polimer, ponieważ użycie zbyt małej ilości wody może spowodować sklejenie drobinek polimeru i skutkować uzyskaniem znacznie gorszych parametrów reologicznych. Przeprowadzone badania wykazały, że minimalna ilość wody dla badanych polimerów w stosowanych stężeniach wynosi 12-25% końcowej objętości cieczy wiertniczej.

Podsumowanie

Wyniki badań laboratoryjnych dyspergowania polimerów, tj.: karboksymetylocelulozy, polianionowej celulozy, karboksymetylohydroksyetylocelulozy oraz biopolimeru XCD, w solankach: NaCl, KCl, CH₃COOK, HCOOK, wskazują, że trudności w uzyskaniu wysokiego stopnia hydratacji występują głównie w przypadku stężonych roztworów mrówczanu i octanu potasu. We wszystkich badanych roztworach polimerów stwierdzono wpływ kolejności wprowadzania poszczególnych składników (sól, polimer) na końcowe parametry reologiczne cieczy sporządzanych z udziałem soli organicznych (mrówczan i octan potasu). W cieczach zawierających sole nieorganiczne (KCl, NaCl) wpływ sposobu sporządzania cieczy

na jej końcowe parametry reologiczne jest nieznaczny. Zastosowanie wstępnego dyspergowania polimeru w wodzie umożliwia otrzymanie cieczy o parametrach nie odbiegających od parametrów cieczy sporządzanej przez dyspergowanie polimeru w pełnej ilości wody, przy czym użycie tej metody uniemożliwia otrzymanie roztworów nasyconych soli. Przeprowadzone badania wykazały, że minimalna ilość wody dla badanych polimerów w stosowanych stężeniach wynosi około 12-25% końcowej objętości cieczy wiertniczej. W praktyce przemysłowej wskazane byłoby poprzedzenie sporządzania cieczy wiertniczej próbą laboratoryjną, w celu ustalenia minimalnej ilości wody potrzebnej do wstępnego dyspergowania danego polimeru.

Recenzent: prof. dr hab. inż. Józef Raczkowski

Literatura

- [1] Beall B.B., Monroe T., Vollmer D.: *Brine effects on hydration rates for polymers used in completion and workover operations*. SPE 86505, 2004.
- [2] Bielewicz D., Bortel E.: *Polimery w technologii płuczek wiertniczych*. AGH Uczelniane Wydawnictwa Naukowo-Dydaktyczne, Kraków 2000.
- [3] Darlington R.K., House R.F., Hunter D.V.: *Viscous heavy brine completion fluids*. SPE 10671, 1982.
- [4] *Katalog materiałów płuczkowych i cementowych*. PSPW, Krosno 2000.
- [5] *Podręcznik inżynierii płuczek wiertniczych*. M-I Drilling Fluids L.L.C., 1996.
- [6] Raczkowski J., Pólichłopek T.: *Materiały i środki chemiczne do sporządzania płuczek wiertniczych*. Praca IGNiG Nr 95, Kraków 1998.
- [7] Scott E., Cornette M., Randall E., Robicheaux A.: *Use of crosslinked polymers in high-density brines*. AADE-04-DF-HO-34, Houston, Texas 2004.
- [8] Szlezyngier W.: *Tworzywa sztuczne*. Oficyna Wydawnicza PRz, Rzeszów 1996.



Dr inż. Grzegorz Zima – jest adiunktem w Zakładzie Technologii Wiercenia w Instytucie Nafty i Gazu w Krakowie Oddział Krosno. Zajmuje się głównie tematyką związaną z opracowaniem receptur płuczek wiertniczych. Autor publikacji z zakresu technologii płuczek wiertniczych. Członek SITPNiG.